



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 396 076
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90108206.5

(51) Int. Cl.⁵: F16L 59/00, C01B 33/155

(22) Anmeldetag: 30.04.90

(30) Priorität: 05.05.89 DE 3914850

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.11.90 Patentblatt 90/45

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Wolff, Bernardo, Dr.**
Rohrbacher Strasse 64
D-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: **Mielke, Manfred**
Hirtenau 50
D-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: **Seybold, Guenther, Dr.**
Friedrich-Strasse 14
D-6708 Neuhofen(DE)
Erfinder: **Ostertag, Werner, Dr.**
Oberer Bergelweg 2
D-6718 Gruenstadt(DE)
Erfinder: **Fricke, Jochen, Prof. Dr.**
Gleshuegelerstrasse 63
D-8708 Gerbrunn(DE)
Erfinder: **Caps, Roland, Dr.**
Bahnhofstrasse 30a
D-7128 Lauffen(DE)

(54) **Thermisches Isoliermaterial auf der Basis von pigmenthaltigen Kieselsäureaerogelen.**

- (57) Thermisches Isoliermaterial auf der Basis von pigmenthaltigen Kieselsäureaerogelen, erhältlich durch
- Umsetzung einer wäßrigen Dispersion aus Wasserglas und einem Pigment mit einer starken Säure und/oder von Wasserglas mit einer pigmenthaltigen starken Säure zu einem pigmenthaltigen Kieselsäurehydrogel, wobei das Pigment dadurch charakterisiert ist, daß es Infrarotstrahlung der Wellenlänge 3-10 µm streut, absorbiert oder reflektiert,
 - weitgehende Befreiung des so erhaltenen pigmenthaltigen Kieselsäurehydrogels von ionischen Bestandteilen durch Auswaschen mit Wasser,
 - Verdrängung des im Hydrogel enthaltenen Wassers durch eine leichtsiedende und gegenüber dem pigmenthaltigen Kieselsäuregel inerte Flüssigkeit,
 - Erhitzen des so erhaltenen flüssigkeitshaltigen Kieselsäuregels unter vollständiger Bedeckung durch die Flüssigkeit auf überkritische Bedingungen und
 - anschließendes Entfernen der Flüssigkeit vom Feststoff durch Entspannungsverdampfung bei überkritischer Temperatur.

EP 0 396 076 A1

Thermisches Isoliermaterial auf der Basis von pigmenthaltigen Kieselsäureaerogelen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues thermisches Isoliermaterial auf der Basis von pigmenthaltigen Kieselsäureaerogelen, erhältlich durch

- a) Umsetzung einer wäßrigen Dispersion aus Wasserglas und einem Pigment mit einer starken Säure und/oder von Wasserglas mit einer pigmenthaltigen starken Säure zu einem pigmenthaltigen Kieselsäurehydrogel, wobei das Pigment dadurch charakterisiert ist, daß es Infrarotstrahlung der Wellenlänge 3-10 μm streut, absorbiert oder reflektiert,
- b) weitgehende Befreiung des so erhaltenen pigmenthaltigen Kieselsäurehydrogels von ionischen Bestandteilen durch Auswaschen mit Wasser,
- c) Verdrängung des im Hydrogel enthaltenen Wassers durch eine leichtsiedende und gegenüber dem pigmenthaltigen Kieselsäuregel inerte Flüssigkeit,
- d) Erhitzen des so erhaltenen flüssigkeitshaltigen Kieselsäuregels unter vollständiger Bedeckung durch die Flüssigkeit auf überkritische Bedingungen und
- e) anschließendes Entfernen der Flüssigkeit vom Feststoff durch Entspannungsverdampfung bei überkritischer Temperatur.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung diesen thermischen Isoliermaterials.

Thermische Isoliermaterialien auf anorganischer Basis zeichnen sich gegenüber organischen Materialien, z.B. Schaumkunststoffen, insbesondere durch einen breiteren thermischen Anwendungsbereich aus, der sich von Raumtemperatur bis zu Temperaturen um 650° C erstreckt.

Als schüttbare thermische Isoliermaterialien natürlicher Herkunft sind Minerale wie Perlit, Vermikulit oder Kieselgel bekannt, deren Isolationswirkung allerdings für viele Zwecke nicht ausreicht.

Wirksamere Isoliermaterialien stellen synthetisch hergestellte Kieselsäuregele dar, beispielsweise hochdisperse Kieselsäure, wie sie durch Flammenhydrolyse erhältlich ist. Dabei wird eine flüchtige Siliciumverbindung wie Siliciumtetrachlorid in einer Knallgasflamme zersetzt. Anschließend werden die so entstandenen Primärteilchen zu Teilchenverbänden agglomeriert. Nachteile dieser Materialien sind die mit steigender Temperatur stark zunehmende Wärmeleitfähigkeit sowie die starke Staubentwicklung und die Instabilität von lockeren Schüttungen, wie sie für die Isolierwirkung erforderlich sind.

Kieselsäureaerogele, wie sie beispielsweise aus der US-A-4 667 417 bekannt sind, weisen diese Nachteile nur in geringerem Maße auf, vermögen aber auch nicht gänzlich zu befriedigen. Man erhält diese Gele durch Ausfällen der Kieselsäure aus Wasserglas mittels einer Säure, Auswaschen der ionischen Bestandteile aus dem Hydrogel mit Wasser, Verdrängung des Wassers durch eine leichtsiedende, wasserlösliche organische Flüssigkeit wie Methanol, Erhitzen des so entstandenen "Alkogels" in Gegenwart dieser Flüssigkeit unter überkritischem Druck auf überkritische Temperatur und Entfernung der Flüssigkeit durch Entspannungsverdampfung bei der überkritischen Temperatur. Gewünschtenfalls kann die wasserlösliche Flüssigkeit vor der überkritischen Trocknung durch eine wasserunlösliche organische Flüssigkeit oder auch flüssiges Kohlendioxid ausgetauscht werden.

Das bei diesem Trocknungsprozeß entstandene großvolumige und großporige Kieselsäureaerogel kann durch Mahlen in Granulatform überführt werden und ist mechanisch relativ stabil, so daß sich das Volumen von Schüttungen praktisch nicht verringert und besonders gut isolierende Schüttungen resultieren. Eine spezielle Methode zur Herstellung kleiner Aerogelteilchen besteht nach der DE-A-21 03 243 darin, Wasserglas und Säure aus einer Mischdüse zu verspritzen, wobei man tropfenförmige Teilchen erhält.

Während die gute Abschirmung der Kontaktwärme durch diese Aerogele praktisch temperaturunabhängig ist, nimmt die Durchlässigkeit der Strahlungswärme (Infrarotstrahlung) mit steigender Temperatur zu. Man hat die Kieselsäuregele, wie beispielsweise aus der DE-A-28 06 367 und der DE-C2-30 38 142 bekannt ist, daher mit Pigmenten vermischt, welche die Infrarotstrahlung besonders im Bereich von 3 bis 10 μm streuen, absorbieren oder reflektieren, so daß die isolierende Schicht auch für diese Strahlung weitgehend undurchlässig wird. Die Herstellung derartiger Mischungen mit gleichmäßiger Pigmentverteilung ist verfahrenstechnisch jedoch schwierig. Außerdem ist in diesen Fällen regelmäßig die Mitverwendung von Verfestigungsmitteln wie keramischen Fasern erforderlich. In der EP-A1-13 387 ist ein Verfahren zur Herstellung von pigmenthaltiger hochdisperser Kieselsäure durch direkte Coagglomeration der Komponenten während bzw. nach der flammenhydrolytischen Zersetzung beschrieben. Die bisher bekannten Mischungen sind nur in verdichteter Form zu verwenden, und insbesondere die Pulvermischungen dürfen mechanisch nicht beansprucht werden, da sie zur Entmischung neigen.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, diesen Mängeln abzuweichen.

Demgemäß wurde das eingangs definierte thermische Isoliermaterial gefunden.

Weiterhin wurde das hierdurch definierte Verfahren zur Herstellung dieses Materials gefunden.

Das erfindungsgemäße pigmenthaltige Kieselsäureaerogel stellt eine temperaturfeste, niedrigdichte, hochporöse Matrix dar, in welche die Pigmentteilchen eingebaut werden. Charakteristische Daten sind eine Dichte von 70 bis 500 kg/m³, Porositäten von 77 bis 97 % und mittlere Porendurchmesser von 0,01 bis 0,05 µm. Bei Raumtemperatur ergibt sich für ein granuliertes Kieselsäureaerogel der Dichte 200 kg/m³ je nach Partikelgröße eine Wärmeleitfähigkeit von 0,022 bis 0,030 W/mK, die immer für eine Mitteltemperatur angegeben ist und wie folgt definiert ist:

$$\text{Wärmeleitfähigkeit } \lambda = \frac{\text{Leistung [W]}}{\text{Länge [m]} \cdot \text{Temperatur [K]}}$$

Als Pigmente, die Infrarotstrahlung der Wellenlänge 3 bis 10 µm streuen, absorbieren oder reflektieren, eignen sich vor allem Ruß, Titandioxid, Chromeisenstein $\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-x}$ ($x = 0,3-2, 0$), Magnetit Fe_3O_4 , Rotschlamm, Glimmer, Talk, Kupfer oder Gemische dieser Pigmente, wobei der Einsatz von Ruß bzw. Magnetit aufgrund ihrer Oxidationsanfälligkeit auf Temperaturen unterhalb von 400 bzw. 250 °C begrenzt ist. Weitere geeignete Pigmente auf anorganischer Basis sind Oxide wie Aluminiumoxid, Chrom(III)oxid, Zinnstein, Mangan(III)-oxid, Braunstein, Zirkondioxid, Ilmenit FeTiO_3 , Spinell MgAl_2O_4 und Cobaltspinell CoAl_2O_4 , Alumosilicate wie Tone, Metallocarbid, -silicide und -nitride, polymere komplexe Metallcyanide wie Berliner Blau, elementare Metalle wie Aluminium, Mangan, Eisen, Nickel, Palladium, Platin, Silber und Gold sowie organische Farbstoffe wie Ultramarin und Phthalocyanine und Kohlenstoffasern mit einem Durchmesser von 1 bis 20 µm und einer Länge von 2 bis 200 µm.

Der Pigmentgehalt im pigmenthaltigen Kieselsäureaerogel kann zwischen 0,5 und 75 Gew.-% betragen, vorzugsweise zwischen 5 und 40 Gew.-%, wobei insbesondere im Falle sehr fein verteilter Pigmente geringe Mengen genügen.

Die Pigmentteilchen sollen zweckmäßigerweise zu über 90 % einen mittleren größten Durchmesser von 0,01 bis 20 µm aufweisen. Wie festgestellt wurde, bleibt die Kieselsäurematrix beim Einbau dieser Teilchen erhalten.

Obwohl das Pigment für sich allein genommen eine höhere Wärmeleitfähigkeit als das Kieselgel aufweist, wird die Isolationswirkung des Kieselgels, vor allem bei höheren Temperaturen, durch den Pigmentzusatz erhöht. Voraussetzung dafür ist eine homogene Verteilung der Pigmentteilchen in der Matrix, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erreicht wird.

Ausgangsstoffe für die Herstellung des erfindungsgemäßen thermischen Isoliermaterials sind handelsübliche wäßrige Wasserglaslösungen, die vorzugsweise auf Konzentrationen von 10 bis 20 Gew.-% SiO_2 verdünnt werden, und eine Säure, vorzugsweise 20 bis 40 gew.-%ige Schwefelsäure oder 50 bis 98 gew.-%ige Ameisensäure.

In einer oder beiden Lösungen wird das zuzusetzende Pigment unter Zuhilfenahme von Rührgeräten wie Dissolvern oder Dispermaten bzw. anderer Dispergiermaschinen wie Perlmühlen oder Attritoren dispergiert. In manchen Fällen empfiehlt sich der Zusatz eines Dispergiermittels, vorzugsweise Natriumligninsulfonat, in Mengen von 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Pigment, um die Agglomeration der Pigmentprimärteilchen zu verringern.

Durch ein Verlangsamen der Sedimentation der spezifisch schwereren Pigmente kann zusätzlich eine homogene Durchmischung der Ausgangskomponenten erreicht werden. Dazu können der Säure vor der Pigmentierung 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das zuzusetzende Pigment, eines Verdickungsmittels, vorzugsweise hochdisperser Kieselsäure, zugegeben werden.

Die Umsetzung der Ausgangsstoffe kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich erfolgen.

Bei diskontinuierlicher Arbeitsweise wird vorzugsweise die pigmenthaltige Säure vorgelegt, und die Wasserglaslösung wird unter kräftigem Rühren und unter Kühlen, vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 5 °C, zugetropft, bis das entstehende Sol einen pH-Wert von 2 bis 9, vorzugsweise von 3 bis 5, erreicht hat. Bei Sedimentationsneigung wird bis zur einsetzenden Gelierung gerührt, so daß das Hydrogel in Stücken anfällt; anderenfalls wird ein zusammenhängender Hydrogelkörper erhalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der kontinuierlichen Arbeitsweise werden die Ausgangslösungen in an sich bekannter Weise in einer Mischdüse intensiv vermischt. Die Dosierung der Komponenten wird so gewählt, daß das austretende Sol einen pH-Wert von 6 bis 8, vorzugsweise 7, aufweist und beim freien Fall durch die Luft in Form von Tropfen erstarrt, die in einem Wasserbecken aufgefangen werden.

Die weitere Verarbeitung des entstandenen pigmenthaltigen Hydrogels ist in beiden Fällen identisch.

Zur weitgehenden Entfernung der ionischen Bestandteile kann der Waschung mit Wasser eine saure Waschung, vorzugsweise mit 0,005 M Schwefelsäure oder 0,01 M Salzsäure, zwischengeschaltet werden.

Für die Verdrängung des im pigmenthaltigen Hydrogel enthaltenen Wassers eignet sich vor allem Methanol, daneben aber auch Ethanol, n-Propanol und Isopropanol. Diese Flüssigkeiten können in einem zweiten Schritt gewünschtenfalls durch eine weitere Flüssigkeit, beispielsweise flüssiges Kohlendioxid, ausgetauscht werden.

5 Die Überkritische Trocknung zum pigmenthaltigen Kieselsäureaerogel erfolgt in an sich bekannter Weise in der Nähe des kritischen Punktes, im Fall einer methanolischen Suspension vorzugsweise bei einer Temperatur von 240 bis 270 °C und einem Druck von 80 bis 100 bar.

Gewünschtenfalls kann die Überkritische Trocknung in an sich bekannter Weise durch den Zusatz einer Organosiliciumverbindung wie beispielsweise Dimethyldimethoxysilan mit einer Hydrophobierung verbunden werden.

10 Durch anschließendes Mahlen kann das beim diskontinuierlichen Verfahren erhaltene Material zu einem Granulat mit einem mittleren größten Durchmesser von 0,01 bis 15 mm zerkleinert werden; resultierende Schüttdichten liegen im Bereich von 50 bis 800 kg/m³. Es besteht auch die Möglichkeit, das metastabile, intermediär entstehende Sol als Formkörper zu gießen.

15 Beim Spritzverfahren ergeben sich für die tropfenförmigen und sich durch besonders gute Rieselfähigkeit auszeichnenden Aerogelpartikel kleinste Teilchendurchmesser von 0,5 bis 1 mm, und es fällt keinerlei Staub an.

Das erfindungsgemäße thermische Isoliermaterial zeichnet sich durch eine homogene Verteilung des Pigmentes in der Kieselsäureaerogel-Matrix aus, die, im Gegensatz zu den bereits bekannten durch Pulvermischung entstandenen Materialien, auch starker mechanischer Beanspruchung bzw. Dauerbelastung, wie z.B. Vibration, standhält, so daß keine Entmischung der Bestandteile erfolgt und ein Zusatz weiterer Hilfsstoffe zur Stabilisierung der Mischung nicht erforderlich ist. Damit ist das erfindungsgemäße Produkt auch pneumatisch förderbar. In Granulatform eignet es sich aufgrund seiner Rieselfähigkeit und guten Schütt- und Fließeigenschaften sowie des geringen oder überhaupt nicht vorhandenen Staubanteils als

25 Wärmedämmschüttgut, das, im Gegensatz zu Materialien auf der Basis von hochdisperser Kieselsäure, unter Eigendruck belastbar ist und Vakuumstabilität aufweist. Die Wärmeleitfähigkeit λ des erfindungsgemäßen Materials ist gegenüber dem nicht pigmenthaltigen Kieselsäureaerogel insbesondere bei erhöhten Temperaturen deutlich herabgesetzt und nimmt bei 200 °C Werte kleiner als 0,055 W/mK und bei 650 °C Werte um 0,170-0,200 W/mK an. Demgegenüber beträgt die Wärmeleitfähigkeit eines pigmentfreien

30 Kieselsäureaerogels der Schüttdichte 140 kg/m³ bei 150 °C 0,057 W/mK, bei 250 °C 0,160 W/mK und bei 600 °C mehr als 0,350 W/mK.

Diese sowie die in den folgenden Beispielen angegebenen Wärmeleitfähigkeiten wurden im Temperaturbereich von 0 bis 50 °C Mitteltemperatur mit dem Wärmestrommeßplattengerät nach DIN 52616 und im Bereich von 100 bis 600 °C Mitteltemperatur nach dem Zweiplattenverfahren in Anlehnung an DIN 52616

35 gemessen.

Beispiel 1

40 In 490 kg 32 gew.-%ige Schwefelsäure, der 1,2 kg Natriumligninsulfonat zugesetzt waren, wurden 12 kg Ruß eingetragen und unter Rühren mit einem Dissolver (Zahnscheibe mit 30 cm Durchmesser, 1 000 U/min) 30 min nachdispersiert. Diese Dispersion wurde mit verdünnter Natronwasserglaslösung (15 Gew.-% SiO₂) bei einem Druck von 2,5 bar in einer Düse intensiv vermischt. Das Mischungsverhältnis wurde so einreguliert, daß das nach einer Verweilzeit in der Düse von maximal 0,1 s ausgespritzte Sol einen pH-Wert

45 von 7,1±0,1 aufwies.

Die in der Luft gelierenden und dann in einem Wasserbecken aufgefangenen Tropfen wurden solange mit Wasser gewaschen, bis der Na₂O-Gehalt, bezogen auf die getrockneten Hydrogelperlen, auf einen Wert von 0,04 Gew.-% gesunken war. Nach dreistündigem Waschen mit 56 l Methanol (in einer Säule von 8 l Füllvolumen und 10 cm Innendurchmesser) lag der Wassergehalt in den Gelkugeln unter 1 Gew.-%.

50 Das tropfnasse pigmenthaltige Methanol-Kieselgel wurde nach Zusatz von weiteren 4 l Methanol in einem Autoklaven (25 cm Innendurchmesser, 6,5 cm Höhe) unter Stickstoff innerhalb von 6 h auf 270 °C erhitzt, wobei der Druck auf 90 bar begrenzt wurde. Danach wurde innerhalb von 30 min isotherm entspannt. Das abgekühlte Produkt wurde dem Autoklaven entnommen und ca. 12 h bei einem Druck von 0,2 bar und einer Temperatur von 80 °C nachgetrocknet.

55 Das erhaltene Produkt ist durch die in Tabelle 1 aufgeführten Daten charakterisiert.

Beispiel 2

Ausgehend von 204,3 kg 32 gew.-%iger Schwefelsäure, der 3,3 kg hochdisperse Kieselsäure und 19,4 kg Rutil der mittleren Primärteilchengröße 1,2 μm zugegeben wurden, wurde nach zweistündigem Nachdispersieren analog Beispiel 1 verfahren.

Charakteristische Daten s. Tabelle 1

5

Vergleichsbeispiel V

Analog Beispiel 1 wurde ein pigmentfreies und keine weiteren Zusatzstoffe enthaltendes Kieselsäureaerogel hergestellt, dessen charakteristische Daten zum Vergleich in Tabelle 1 aufgeführt sind.

10

Tabelle 1

Beispiel	1	2	V
Pigmentgehalt	5 Gew.-% Ruß	8,5 Gew.-% Rutil	pigmentfrei
mittl. Größe der Granulatpartikel	3 mm	3 mm	3 mm
Stoffdichte	256 kg/m ³	251 kg/m ³	230 kg/m ³
Schüttdichte	147 kg/m ³	152 kg/m ³	140 kg/m ³
Wärmeleitfähigkeit λ			
bei 10 °C	0,025 W/mK	0,022 W/mK	0,023 W/mK
bei 150 °C	0,041 W/mK	0,039 W/mK	0,057 W/mK
zur pneumatischen Förderung benötigte Gasströme bei einem Rohrdurchmesser			
von 30 mm	-	1000 l/h	1500 l/h
45 mm	-	2500 l/h	3500 l/h

30

Die erfindungsgemäßen Materialien (Beispiele 1 und 2) weisen bei 150 °C eine deutlich verringerte Wärmeleitfähigkeit auf.

Die gute pneumatische Förderbarkeit der erfindungsgemäßen Materialien ist im Fall von Beispiel 2 gezeigt.

35

Beispiel 3

In 149,2 ml 86 gew.-%iger Ameisensäure wurden 1,6 g hochdisperse Kieselsäure, 0,84 g Natriumligninsulfonat und 8,4 g Ofenruß (mittlere Primärteilchengröße 0,021 μm) in einem Labordispersmaten (2 000 U/min) 15 min dispergiert. Die mittlere Agglomeratteilchengröße lag bei 6,5 μm . Zu dieser Dispersion wurden bei einer Temperatur von 0 bis 5 °C unter andauerndem Rühren 339 ml Natronwasserglaslösung (18 Gew.-% SiO₂) gegeben.

Das innerhalb weniger Minuten gebildete Hydrogel wurde mechanisch zerkleinert und in einer Säule zunächst mit Wasser, dann mit 1 gew.-%iger Schwefelsäure (12 l in 6 h) und wieder mit Wasser gewaschen. Die Leitfähigkeit des Waschwassers betrug zuletzt weniger als 30 $\mu\text{Siemens}$. Anschließend wurde solange mit Methanol gewaschen, bis der Wassergehalt des abfließenden Methanols unter 0,5 Gew.-% gesunken war.

Das rußhaltige Methanol-Kieselgel wurde in einen Autoklaven mit 20 l Innenvolumen gegeben und dieser dann bis zur Hälfte mit Methanol aufgefüllt. Nach Zugabe von 500 ml Dimethyldimethoxysilan zur Hydrophobierung wurde analog Beispiel 1 verfahren.

65

berechneter Rußgehalt	9,9 Gew.-%
C-Gehalt	16,6 Gew.-%
mittl. Größe der Granulatpartikel nach Mahlung	0,5 mm
Wärmeleitfähigkeit λ bei 260 °C	0,043 W/mK
Grad der Hydrophobierung	schwimmt länger als 24 h auf Wasser

10

Beispiele 4 bis 10

Die analog Beispiel 3 verlaufende Umsetzung erfolgte innerhalb von 30 s und unter Rühren bis zur einsetzenden Gelierung (10 bis 15 min). Ausgangslösungen waren 255 g einer 88 gew.-%igen Ameisensäure (Lösung 1), in die eine bestimmte Menge Pigment (s. Tabelle 2) eindispersiert wurde (Beispiele 9 und 10: 10-fache Rührergeschwindigkeit), und 495 g einer Natronwasserglaslösung mit 18 Gew.-% SiO_2 - (Lösung 2).

Das resultierende Gel wurde 6 h mit deionisiertem Wasser überschichtet und nach anschließender Zerkleinerung ebenfalls zunächst mit Wasser (bis die Leitfähigkeit des Waschwassers unter 100 $\mu\text{Siemens}$ gesunken war), dann mit 0,1 gew.-%iger Schwefelsäure (24 l in 12 h) und wieder mit Wasser pH-neutral gewaschen. Anschließend wurde solange mit Methanol gewaschen, bis der Wassergehalt des abfließenden Methanols weniger als 0,3 Gew.-% betrug.

Die überkritische Trocknung erfolgte analog Beispiel 3. Die abschließende sechsstündige Trocknung wurde bei einem Druck von 0,2 bar und einer Temperatur von 200 °C vorgenommen.

Charakteristische Daten der erhaltenen gemahlten Produkte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Beispiel	4	5	6	7	8	9	10
Pigment	13,5 g Ruß	26,9 g TiO ₂ (Rutil)	26,9 g Rotschlamm	26,9 g Fe ₃ O ₄ (345)	26,9 g Fe ₃ O ₄ (5001)	26,9 g Cr _{1,4} Fe _{0,8} O ₃	4,5 g Cu 9,0 g TiO ₂ (12h gemahlen) 9,0 g Cr _{1,4} Fe _{0,8} O ₃
Zusatzstoffe	1,35 g hochdisp. SiO ₂ , 0,67 Na-Ligninsulfonat	keine	keine	keine	keine	keine	keine
Primärteilchengröße in µm	< 0,1	1,1	0,5-1	0,5	0,25	0,15	Cu 1-10 TiO ₂ 1 Cr.. 0,15
Agglomeratgröße des Pigmentes in Lsg.1 in µm	14,4	5,9	3,5	5,4	8,5	5,8	Cu 18,1 TiO ₂ 2,9 Cr.. 4,1
berechn. Pigmentgehalt in Gew.-%	13,0	23,2	23,2	23,2	23,2	23,2	Cu 4,0 TiO ₂ 8,1 Cr.. 8,1
mittl. Größe der Granulartypen in mm	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,4	2,4
Schüttdichte in kg/m ³	182	193	200	199	178	200	205
Wärmeleitfähigkeit bei Mitteltemp. in W/mK (T in °C)	0,041(240)	0,048(280) 0,173(600)	0,060(240)	0,045(200)	0,046(200)	0,062(250)	0,045(190)

Beispiel 11

5

Die Umsetzung erfolgte analog Beispiel 3. Unterschiede bestehen in den verwendeten Rührergeschwindigkeiten und Reaktionszeiten. Als Ausgangslösungen wurden 1530 g 87 gew.-%ige Ameisensäure, in die 329,9 g Rutil eindispersiert wurden (1000 U/min, 30 min, mittlere Agglomeratteilchengröße von 5,1 μm gegenüber einer mittleren Primärteilchengröße von 1,1 μm), und 2970 g Natronwasserglaslösung (18 Gew.-% SiO_2) verwendet. Die Zugabe erfolgte innerhalb von 8 min, nachgerührt wurde bis zur einsetzenden Gelierung noch weitere 10 min mit 7000 U/min.

Nach Alterung über Nacht und mechanischer Zerkleinerung wurde analog Beispiel 3 gewaschen, allerdings unter Verwendung von 0,1 gew.-%iger Schwefelsäure. Die anschließende 20-stündige Waschung mit 20 l Methanol wurde bis zu einem Restwassergehalt von 3 Gew.-% vorgenommen.

15 Nach der analog Beispiel 3 erfolgten überkritischen Trocknung wurde noch 14 h bei einem Druck von 0,2 bar und einer Temperatur von 200 °C nachgetrocknet.

Charakteristische Daten des erhaltenen gemahlenden Produktes sind in Tabelle 3 aufgeführt.

20 Beispiel 12

Es wurde analog Beispiel 11 vorgegangen. Als Pigmentbestandteil wurden 161,5 g gemahlener Glimmer (Muskovit, mittlere Primärteilchengröße von 17 μm , mittlere Agglomeratteilchengröße von 19,9 μm) innerhalb von 10 min mit 8000 U/min eingerührt.

25 Die methanolische Waschung erfolgte bis zu einem Restwassergehalt von 1,1 Gew.-%.

Charakteristische Daten s. Tabelle 3

Tabelle 3

30

Beispiel	1	2
berechneter Pigmentgehalt	38 Gew.-% Rutil	23 Gew.-% Glimmer
mittl. Größe der Granulatpartikel	1,2 mm	1,3 mm
Schüttdichte	282 kg/m ³	166 kg/m ³
Wärmeleitfähigkeit λ		
bei 260 bzw. 210 °C	0,053 W/mK	0,055 W/mk
bei 596 °C	0,203 W/mK	-

35

40

Beispiel 13

45

In 27,4 g 32 gew.-%ige Schwefelsäure wurden bei einer Temperatur von 0 bis 5 °C innerhalb einer Minute 80,9 g Natronwasserglaslösung (18 Gew.-% SiO_2) unter Rühren zugetropft und die entstehende Mischlösung mit einigen Glaübersalzkristallen angeimpft. Nach Abfiltrieren des innerhalb von 30 min ausgefallenen Natriumsulfatdecahydrats wurden in das Filtrat 3 g hochdisperse Kieselsäure und 50 g Rutil intensiv eingerührt. Die resultierende rutilhaltige Sole wurde in Kunststoffformen (Durchmesser 5 cm, Höhe 0,5 cm) gegossen und nach der Gelierung (ca. 1 min) mit Wasser pH-neutral gewaschen. Die methanolische Waschung wurde bis zu einem Restwassergehalt von weniger als 0,3 Gew.-% durchgeführt. Die anschließende überkritische Trocknung wurde analog Beispiel 3 vorgenommen.

50

Die resultierenden Scheiben aus rutilhaltigem Kieselsäureaerogel waren mechanisch intakt und wiesen einen Pigmentgehalt von 72 Gew.-% sowie eine Stoffdichte von 790 kg/m³ auf.

55

Beispiel 14

Es wurde analog Beispiel 13 vorgegangen. Die Pigmentierung erfolgte jedoch durch Zugabe von 3 g hochdisperser Kieselsäure und einer Mischung aus 5 g Natriumligninsulfonat und 50 g Ruß, die zuerst miteinander vermahlen und mit einer kleinen Menge Methanol angeteigt wurden. -

Die resultierenden ebenfalls mechanischen intakten Scheiben aus rußhaltigen Kieselsäureaerogel wiesen einen Pigmentgehalt von 71 Gew.-% sowie eine Stoffdichte von 340 kg/m³ auf.

Ansprüche

- 10 1. Thermisches Isoliermaterial auf der Basis von pigmenthaltigen Kieselsäureaerogelen, erhältlich durch
 - a) Umsetzung einer wäßrigen Dispersion aus Wasserglas und einem Pigment mit einer starken Säure und/oder von Wasserglas mit einer pigmenthaltigen starken Säure zu einem pigmenthaltigen Kieselsäurehydrogel, wobei das Pigment dadurch charakterisiert ist, daß es Infrarotstrahlung der Wellenlänge 3-10 µm streut, absorbiert oder reflektiert,
 - 15 b) weitgehende Befreiung des so erhaltenen pigmenthaltigen Kieselsäurehydrogels von ionischen Bestandteilen durch Auswaschen mit Wasser,
 - c) Verdrängung des im Hydrogel enthaltenen Wassers durch eine leichtsiedende und gegenüber dem pigmenthaltigen Kieselsäuregel inerte Flüssigkeit,
 - d) Erhitzen des so erhaltenen flüssigkeitshaltigen Kieselsäuregels unter vollständiger Bedeckung
 - 20 durch die Flüssigkeit auf überkritische Bedingungen und
 - e) anschließendes Entfernen der Flüssigkeit vom Feststoff durch Entspannungsverdampfung bei überkritischer Temperatur.
2. Thermisches Isoliermaterial nach Anspruch 1, in welchem der Pigmentanteil 0,5 bis 75 Gew.-% beträgt.
- 25 3. Thermisches Isoliermaterial nach Anspruch 2, in welchem der Pigmentanteil 5 bis 40 Gew.-% beträgt.
4. Thermisches Isoliermaterial nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei dem das in Stufe (a) gemäß Anspruch 1 entstehende Reaktionsprodukt vor der Gelierung zum kohärenten Kieselsäurehydrogel als Formkörper gegossen worden ist.
- 30 5. Thermisches Isoliermaterial nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei dem das in den Stufen (d) und (e) gemäß Anspruch 1 erhältliche Kieselsäureaerogel auf ein rieselfähiges Granulat von 0,01 bis 15 mm mittleren größten Durchmessers zerkleinert worden ist.
6. Thermisches Isoliermaterial nach den Ansprüchen 1 bis 3, erhältlich durch Umsetzung der Komponenten gemäß Stufe (a) in einer Mischdüse und Versprühen des Umsetzungsproduktes in Form feiner
- 35 Tröpfchen.
7. Thermisches Isoliermaterial nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei dem die überkritische Behandlung in Stufe (d) in Gegenwart eines Hydrophobierungsmittels vorgenommen worden ist.
8. Verfahren zur Herstellung von thermischem Isoliermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß man es nach den in Anspruch 1 definierten Verfahrensschritten vornimmt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90108206.5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	<u>DE - A1 - 3 235 708</u> (BROWN, BOVERI, & CIE AG) * Gesamt * --	1
A	<u>DE - A1 - 3 211 485</u> (KLIER) * Gesamt * --	1
A	<u>US - A - 4 399 175</u> (KUMMERMEHR) * Gesamt * --	1
A	<u>DE - A1 - 3 309 272</u> (CONSORTIUM FÜR ELEKTRO- CHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) * Gesamt * ----	1
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 05-07-1990
Prüfer SCHUGANICH		
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		